

УДК 628.387

КОМПЛЕКСНА ТЕХНОЛОГІЯ РЕГЕНЕРАЦІЇ ЛІТІЙВМІСНИХ ВОДНИХ СИСТЕМ

М. С. Данилюк

студентка 2 курсу, група ХБ-2

Наукові керівники – к.х.н., доцент Н. М. Буденкова, к.т.н., доцент Н. М. Корчик

ВСП «Рівненський технічний фаховий коледж Національного університету водного господарства та природокористування», м. Рівне, Україна

Запропонована комплексна технологія регенерації літійвмісних природних і промислових водних систем. Це дозволяє одержувати літєвий і рубідєвий (цезєвий) концентрати, отримувати товарні продукти з концентратів: хлорид або нітрат літїю, хлорид рубідїю (цезїю). Технологія включає обробку промивних, дренажних вод та інших супутніх компонентів до повного знезараження.

Ключові слова: літійвмісні водні системи, осадження, вилучення, хемосорбція, випаровування, фільтрування.

Предлагается комплексная технология регенерации литийсодержащих природных и промышленных водных систем. Это позволяет получать литиевый и рубидиевый (цезиевый) концентраты, товарные продукты из концентратов: хлорид или нитрат лития, хлорид рубидия (цезия). Технология включает обработку промывных, дренажных вод и других сопутствующих компонентов до полного обеззараживания/

Ключевые слова: литийсодержащие водные системы, осаждение, извлечение, хемосорбция, выпаривание, фильтрование.

The complex technology of regeneration of lithium-containing natural and industrial water systems is offered. This allows to obtain lithium and rubidium (cesium) concentrates, to obtain marketable products from concentrates: lithium chloride or nitrate, rubidium chloride (cesium). The technology includes treatment of washing, drainage water and other related components to complete disinfection.

Keywords: lithium-containing water systems, precipitation, extraction, chemisorption, evaporation, filtration.

Літій та його сполуки знаходять застосування в різних галузях. В металургії літєві сполуки використовують як розкислювачі і модифікатори для чорних і кольорових металів, для отримання тритїю, при виробництві хїмїчних джерел електричного струму. Li-їонні акумулятори широко розповсюджені в сучасній електронній технїці і знаходять застосування як джерело енергїї в електромобїлях і накопичувач енергїї в енергетичних системах. Це самий популярний тип акумуляторів в мобїльних телефонах, ноутбуках, цифрових фотоапаратах, відеокамерах. Переносником заряду в Li-їонних акумуляторах є йон Li⁺, який має здатність інтеркалюватися в кристалїчну ґратку інших матерїалів (наприклад, в графїт, оксиди, солї металів з утворенням хїмїчного зв'язку). Сьогодні у масовому виробництві Li-їонних акумуляторів застосовуються 3 класи катодних матерїалів: кобальтат літїю LiCoO₂, літїй-манганова шпїнєль LiMn₂O₄, літїй-ферофосфат LiFePO₄. Переробка, утилізація та відновлення таких акумуляторів пов'язана з одержанням сполук літїю у формі концентратів, а також з очищенням стїчних вод. Природній мїнерал літїю – лепїдолїт, крім літїю, мїстить такі лужні

метали, як рубідій і цезій. В роботі пропонується комплексна технологія переробки літійвмісних водних систем.

Аналіз останніх досліджень. Отримання солей літію з літійвмісних вод на першому етапі включає очищення літійвмісних вод від лужноземельних металів за допомогою кальцинованої соди. Далі, в зазначений розчин вводять суміш $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ або $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ і при перемішуванні осаджують літєвий концентрат, додаючи каустичну соду до $pH=7,5$. Літєвий концентрат відокремлюють, промивають, висушують і обробляють хлоридною або нітратною кислотою до повного розчинення осаду. Отриманий розчин упарюють до концентрації $2,5 \div 5,0$ (% від маси) літію (при використанні хлоридної кислоти) або до $2,5 \div 3,0$ % літію (при застосуванні нітратної кислоти). Утворений осад відповідної сполуки алюмінію відокремлюють від маточного розчину і відправляють на обробку літійвмісних вод з отриманням літєвого концентрату. Використання діоксиду мангану (як адсорбенту) має найважливіше значення серед адсорбційних методів. Цей метод орієнтований на використання адсорбенту діоксиду мангану як основного компонента. При цьому використовується суміш діоксиду мангану (3–40% мас.) та поліетиленгліколю (3–25% мас.), полімерного або неорганічного наповнювача. Сорбційна ємність адсорбенту залежить від вмісту в ньому MnO_2 . Стабільні результати досягаються при використанні адсорбенту із вмістом зазначеного компонента понад 15% (мас.) [1].

Технологія отримання літєвих фторидних солей сорбцією літію як $LiCl \cdot 2Al(OH)_3 \cdot mH_2O$ включає використання протитокового руху контактних фаз в сорбційно-десорбційному пристрої із замкнутим циклом руху сорбенту на основі $LiCl \cdot 2Al(OH)_3$ і фторування отриманих електролітів, збагачених літій хлоридом. При фторуванні елюатів селективною сорбцією після їх концентрування (суміш до 40 г/л $LiCl$ та домішки хлоридів магнію і кальцію) утворюється суміш фторидних солей із вмістом LiF не менше як 55%. Очищення елюатів від домішок Mg і Ca дозволяє отримати літій фторид високого ступеня очищення (до 90%) [2].

Метою наших досліджень була розробка комплексної технології переробки літійвмісних водних розчинів, яка включає отримання літійвмісних та рубідій (цезій) концентратів шляхом осадження у формі важкорозчинних алюмінатів літію та перхлоратів рубідію (цезію). Для досліджень застосовували стічні промислові води, які містять в г/л : літію – 0,035, рубідію – 0,002, цезію – 0,0005.

Запропонована технологія включає такі основні етапи: 1) попереднє очищення шляхом аерації, обробку флокулянтном для освітлення зависі з наступним відстоюванням та фільтруванням через пінополістирольне завантаження; 2) отримання літєвого концентрату при хемосорбції з використанням суміші алюміній гідроксид хлориду та вапняного молока; 3) отримання хлориду (або нітрату) літію шляхом реекстракції літію із концентрату з використанням хлоридної (нітратної) кислоти з подальшим упарюванням; 4) одержання концентрату рубідію (цезію). Принципова технологічна схема попереднього очищення стічних літійвмісних вод (рис. 1) починається з надходження вихідного розчину у реактор-змішувач.



Рис. 1. Технологічна схема попереднього очищення літійвмісних вод

У змішувачі відбувається аерація і змішування розсолу з реагентом для освітлення зависі. Для подальшого розділення завись подається у відстійник, де відбувається її попереднє освітлення. Осад збирається в збірнику осаду, який періодично відводиться на спеціальну обробку. Попередньо освітлена у відстійнику рідина подається на фільтр з пінополістирольним завантаженням. Очищений розсіл надходить для вилучення літію.

Для вилучення літію літійвмісний розчин після його попереднього очищення потрапляє в хімічний реактор (змішувач) для обробки алюмінієвмісним реагентом і для підлужування вапняним молоком до рН = 7,7. Як реагент використовується «Полвак» з 5% концентрацією за Al_2O_3 і 10% вмістом вапняного молока $Ca(OH)_2$. Для розділення отриманої зависі літійвмісний розчин подають у відстійник-флотатор і фільтр з пінополістирольним завантаженням. Утворений осад являє собою важкорозчинні алюмінати літію. Отриманий концентрат може бути перероблений і вилучений у формі товарного продукту з метою одержання солей – хлоридів або нітратів за відомими хімічними технологіями, які включають операції фільтрування, реекстракції, вилуговування, випарювання (рис. 2).

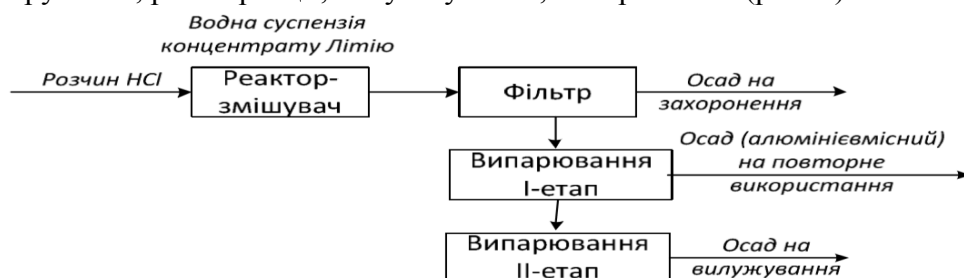


Рис. 2. Технологічна схема отримання концентрату

Водна суспензія подається в реактор-змішувач і обробляється розчином хлоридної (нітратної) кислоти. Отриманий розчин відфільтровують і освітлений розчин надходить на упарювання. При цьому упарювання здійснюють в 2 етапи. На першому етапі розчин випарюється для відокремлення сполук алюмінію. На другому етапі розчин випарюється до отримання сухого осаду. Отриманий осад вивантажують в спеціальний візок і поставляють на ділянку отримання чистого продукту.

Осад, промивні води та дренажні води перекачуються у відстійник-рециркулятор. У ньому відбувається змішування розчину з відповідним реагентом та попереднє освітлювання рідини. Попередньо освітлена у відстійнику рециркулятора рідина відводиться на фільтри для доочищення. Очищена рідина надходить у ємкість для збору чистої води, звідки закачується в свердловину. Зневоднення осаду проводиться на нутч-фільтрі і осад направляється в пересувний контейнер з фільтруючою тканиною, а потім – на захоронення або утилізацію (рис. 3, 4).

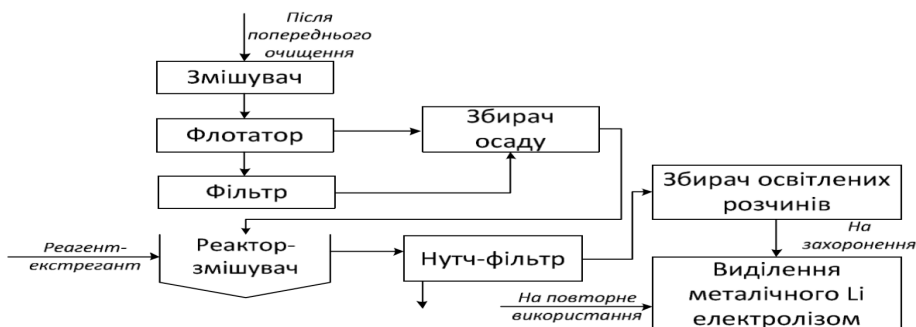


Рис. 3. Схема вилучення літію з літійвмісних розчинів у формі важкорозчинних алюмінієвих солей

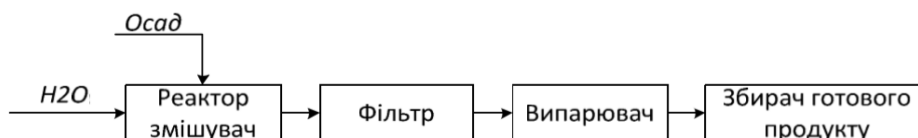


Рис. 4. Технологічна схема одержання готового продукту – хлориду (нітрату літію)

Після видалення літію маточний розчин подається в реактор-змішувач для обробки натрій перхлоратом, далі на фільтр і збірник осаду перхлорату рубідію (цезію). Ділянка одержання товарного продукту хлориду рубідію (цезію) включає реактор-змішувач з перхлоратом натрію, пристрій для нагрівання до початку кипіння і пристрій для охолодження до 20°С, фільтр, пристрій для промивання осаду водою, пристрій для пропалювання (600–700°С). При цьому хлорид рубідію (цезію) утворюється хімічно чистим.

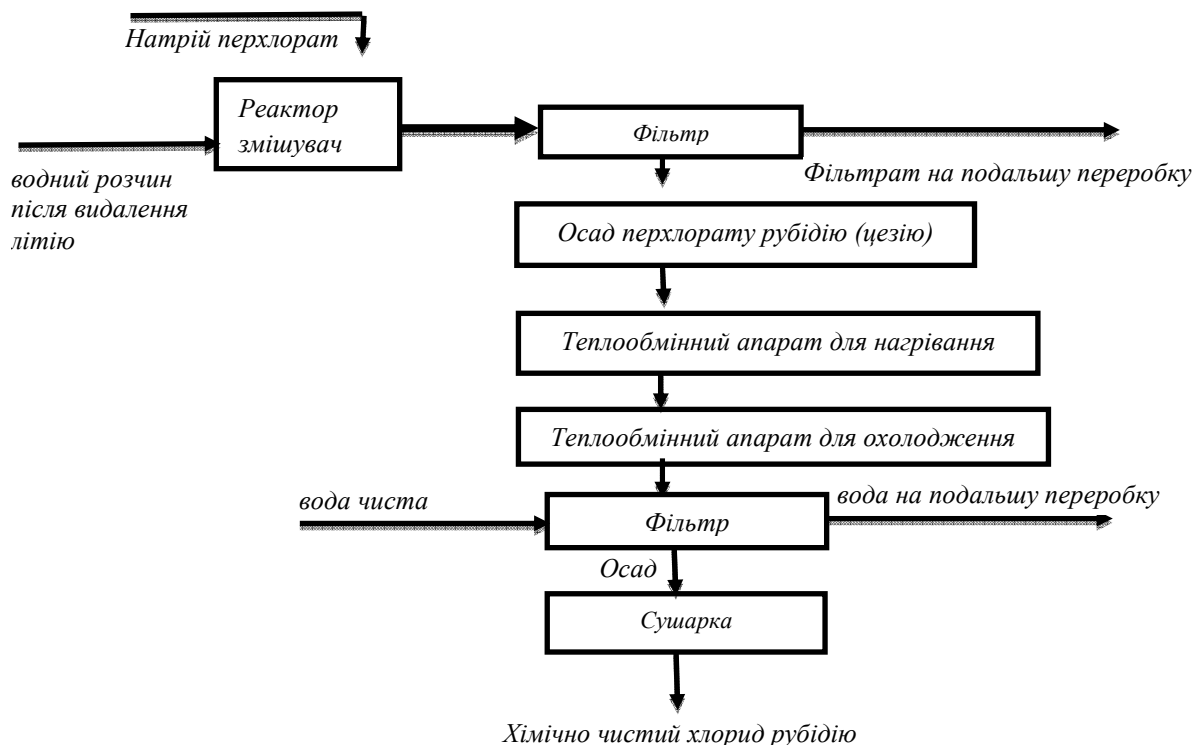


Рис. 5. Технологічна схема одержання хлориду рубідію (цезію)

Таким чином, показана можливість комплексної регенерації літійвмісних природних і промислових вод з одержанням концентратів і товарних продуктів – хлориду або нітрату літію, хлориду рубідію (цезію). Наведені технологічні схеми окремих стадій процесу. Запропонована технологія на попередній стадії очищення забезпечує вилучення органічних компонентів, солей твердості без додаткових лужних реагентів. Зазначена технологія дозволяє ефективно вилучати кінцеві продукти – солеві форми літію, рубідію, цезію.

1. Кнунян И. Л. Химическая энциклопедия : в 5 т. М., 1985. Т 5. 480 с.
2. Бесков В. С., Сафонов В. С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии. М. : Химия, 1996. 427 с.
3. Яцков М. В., Корчик Н. М., Кирилюк С. В., Пророк О. А. Добування літію із природних, промислових та стічних вод. *Вісник НУВГП. Сер. Технічні науки*. Вип. 2(66). Рівне, 2014. С. 277–285.